

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

Japan 574

L6: Entry 1 of 2

File: JPAB

Feb 2, 2000

PUB-NO: JP02000034574A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000034574 A

TITLE: SILICON STEEL SHEET EXCELLENT IN RESISTANCE TO BAD ODOR, STICKING AND CORROSION

PUBN-DATE: February 2, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

URATA, KAZUYA

KUBOTA, TAKAHIRO

SAGIYAMA, MASARU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NKK CORP

APPL-NO: JP10216518

APPL-DATE: July 15, 1998

INT-CL (IPC): C23 C 22/00; C21 D 9/46; C23 C 22/28; C23 C 22/74

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon steel sheet excellent in resistance to bad odor, which exhibits excellent resistance to sticking and corrosion even in the case that an insulting thin film is formed on its surface.

SOLUTION: The silicon steel sheet has an insulating film having a thickness of 0.2-2.0 μm formed by applying an inorganic-organic treating liquid on its surface and baking. The inorganic-organic treating liquid is prepared by dispersing an organic resin emulsion, which is comprised of at least one selected from an epoxy resin, a polyvinyl acetate resin, 'VEOVA'(R) resin and a copolymer of at least two resins of these resins and each of these resins has 0.3-0.5 μm average particle size, into an inorganic aqueous solution which is obtained by dissolving at least one selected from chromic anhydride, a chromate and a bichromate and at least one selected from oxides, hydroxides and carbonates of di-or tri-valent metals, wherein the content of the organic resin emulsion is controlled to be 5-100 parts by weight per 100 parts by weight, expressed in terms of Cr2O3, of the inorganic components.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

First Hit Previous Doc Next Doc Go to Doc#
End of Result Set

☐ **Generate Collection** **Print**

L6: Entry 2 of 2

File: DWPI

Feb 2, 2000

DERWENT-ACC-NO: 2000-190301
DERWENT-WEEK: 200026
COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Magnetic steel sheet for iron core of motor, transformer, has insulation layer of specific thickness containing solid organic resin emulsion and chromium oxide of specified ratio, formed on surface

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
NKK CORP	NIKN

PRIORITY-DATA: 1998JP-0216518 (July 15, 1998)

Search Selected **Search ALL** **Clear**

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <u>JP 2000034574 A</u>	February 2, 2000		013	C23C022/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP2000034574A	July 15, 1998	1998JP-0216518	

INT-CL (IPC): C21 D 9/46; C23 C 22/00; C23 C 22/28; C23 C 22/74

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000034574A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - An insulation layer of 0.2-2.0 μ m thickness, by blending 5-100 weight parts (wt.pts) of resin solid contents of organic resin emulsion to 100wt.pts of chromium oxide using an organic process liquid is formed on the surface of the magnetic steel sheet.

DETAILED DESCRIPTION - One out of chromic anhydride, chromate and dichromic acid chloride is chosen to form a set system aqueous solution with a process liquid and an organic resin emulsion with mean particle diameter of 0.30-0.5 μ m of resin chosen from copolymers of epoxy group resin. The organic resin emulsion contains one of a bivalent or trivalent metal oxide, hydroxide and a carbonate in dispersed state. Two or more resins are chosen from epoxy group resins, vinyl acetate group resin.

USE - For iron core of motor, transformer.

ADVANTAGE - Possesses excellent odor-proof property, sticking property, corrosion resistance and punching property. Obtains a thin film coating reliably.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: MAGNETIC STEEL SHEET IRON CORE MOTOR TRANSFORMER INSULATE LAYER
SPECIFIC THICK CONTAIN SOLID ORGANIC RESIN EMULSION CHROMIUM OXIDE SPECIFIED RATIO
FORMING SURFACE

DERWENT-CLASS: A14 A21 A85 G02 L03 M13

CPI-CODES: A04-F08; A05-A01E2; A12-E08B; G02-A02D3; G02-A02G; G02-A05B; L03-B02C;
L03-B02D; M13-H05;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; P0464*R D01 D22 D42 F47 ; H0011*R ; S9999 S1025 S1014
Polymer Index [1.2] 018 ; R00835 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D84
F41 F89 ; H0011*R ; S9999 S1025 S1014 Polymer Index [1.3] 018 ; ND01 ; B9999 B5209
B5185 B4740 ; Q9999 Q7421*R Q7330 ; Q9999 Q7443 Q7421 Q7330 ; K9676*R ; K9483*R ;
K9552 K9483 ; B9999 B5243*R B4740 ; B9999 B3270 B3190 ; B9999 B4499 B4466 ; B9999
B5301 B5298 B5276 ; B9999 B4591 B4568 ; B9999 B3805 B3747 ; Q9999 Q7136 Q7114 ;
N9999 N7147 N7034 N7023

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-059366

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-34574

(P2000-34574A)

(43) 公開日 平成12年2月2日(2000.2.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 2 3 C 22/00		C 2 3 C 22/00	B 4 K 0 2 6
C 2 1 D 9/46	5 0 1	C 2 1 D 9/46	5 0 1 B 4 K 0 3 3
C 2 3 C 22/28		C 2 3 C 22/28	
22/74		22/74	

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-216518

(22) 出願日 平成10年7月15日(1998.7.15)

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72) 発明者 浦田 和也

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(72) 発明者 窪田 隆広

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(74) 代理人 100083253

弁理士 苔米地 正敏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐臭気性、耐スティッキング性及び耐食性に優れた電磁鋼板

(57) 【要約】

【課題】 耐臭気性に優れるとともに、薄膜の絶縁皮膜を形成した場合にも優れた耐スティッキング性と耐食性が得られる電磁鋼板を提供する。

【解決手段】 電磁鋼板の表面に、特定の無機系水溶液に、平均樹脂粒子径が0.30μm超0.50μm未満のエポキシ系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ペオパ系樹脂及びこれら2種以上の樹脂の共重合体の中から選ばれる少なくとも1種からなる有機樹脂エマルジョンを分散させ、且つCrO₃換算量での無機成分100重量部に対する有機樹脂エマルジョンの配合量が5~100重量部に調整された無機-有機系処理液を塗布し、焼付けることにより形成された膜厚0.2~2.0μmの絶縁皮膜を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電磁鋼板の表面に、無水クロム酸、クロム酸塩及び重クロム酸塩の中から選ばれる少なくとも1種と、2価又は3価の金属の酸化物、水酸化物及び炭酸塩の中から選ばれる少なくとも1種を溶解させた無機系水溶液に、平均樹脂粒子径が0.30 μ m超0.50 μ m未満のエポキシ系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ペオパ系樹脂及びこれら2種以上の樹脂の共重合体の中から選ばれる少なくとも1種からなる有機樹脂エマルジョンを分散させた処理液であって、CrO₃換算量での無機成分100重量部に対する有機樹脂エマルジョンの樹脂固形分の配合量が5～100重量部に調整された無機-有機系処理液を塗布し、焼付けることにより形成された膜厚0.2～2.0 μ mの絶縁皮膜を有することを特徴とする耐臭気性、耐スティッキング性及び耐食性に優れた電磁鋼板。

【請求項2】 電磁鋼板の表面に、無水クロム酸、クロム酸塩及び重クロム酸塩の中から選ばれる少なくとも1種と、2価又は3価の金属の酸化物、水酸化物及び炭酸塩の中から選ばれる少なくとも1種を溶解させた無機系水溶液に、平均樹脂粒子径が0.30 μ m超0.50 μ m未満のエポキシ系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ペオパ系樹脂及びこれら2種以上の樹脂の共重合体の中から選ばれる少なくとも1種からなる有機樹脂エマルジョンを分散させ、さらに硼酸及び／又は硼酸塩と有機還元剤を溶解させた処理液であって、CrO₃換算量での無機成分100重量部に対する有機樹脂エマルジョンの樹脂固形分の配合量が5～100重量部、硼酸及び／又は硼酸塩の合計の配合量が5～100重量部、有機還元剤の配合量が10～80重量部に調整された無機-有機系処理液を塗布し、焼付けることにより形成された膜厚0.2～2.0 μ mの絶縁皮膜を有することを特徴とする耐臭気性、耐スティッキング性及び耐食性に優れた電磁鋼板。

【請求項3】 有機樹脂エマルジョンの平均樹脂粒子径が0.35 μ m以上0.45 μ m未満であることを特徴とする請求項1又は2に記載の耐臭気性、耐スティッキング性及び耐食性に優れた電磁鋼板。

【請求項4】 有機樹脂エマルジョンが、エポキシ当量200～5000のエポキシ系樹脂からなることを特徴とする請求項1、2又は3に記載の耐臭気性、耐スティッキング性及び耐食性に優れた電磁鋼板。

【請求項5】 有機樹脂エマルジョンが、エポキシ系樹脂をノニオン系界面活性剤を主成分とする界面活性剤によりエマルジョン化した有機樹脂エマルジョンであることを特徴とする請求項4に記載の耐臭気性、耐スティッキング性及び耐食性に優れた電磁鋼板。

【請求項6】 ノニオン系界面活性剤が、ポリエチレングリコール系ノニオン界面活性剤及び／又はポリプロピレングリコール系ノニオン界面活性剤であることを特徴とする請求項5に記載の耐臭気性、耐スティッキング性

および耐食性に優れた電磁鋼板。

【請求項7】 絶縁皮膜が、無機-有機系処理液を塗布した後、到達板温で200～400℃になるように焼付けることにより形成された皮膜であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6に記載の耐臭気性、耐スティッキング性及び耐食性に優れた電磁鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、主としてモーターやトランス等の鉄芯材料として使用される、表面に絶縁皮膜を有する電磁鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、電磁鋼板はモーターやトランス等の鉄芯材料として広く利用されており、通常、渦電流損失を低減するための絶縁皮膜を鋼板表面にコーティングして使用される。モーターやトランス等の鉄芯の多くは、絶縁皮膜が形成された電磁鋼板を所定形状に打ち抜くか若しくは剪断した後、積層し、この積層体を溶接またはカシメにより固定し、必要に応じて歪取焼鈍を施した後、捲き線を施して製品となる。

【0003】このような鉄芯用の材料である電磁鋼板の絶縁皮膜には、絶縁性が高いことに加え、皮膜密着性、溶接性、耐食性、打ち抜き性等に優れていることが要求される。さらに、歪取焼鈍が施される場合には、焼鈍時に鋼板どうしが密着（スティッキング）すると電氣的短絡が生じて鉄損が増加する問題を生じることから、焼鈍時に鋼板どうしが密着しないこと、すなわち耐スティッキング性に優れていることが要求される。

【0004】また、近年では鉄芯製造現場において作業環境の改善が進み、これに伴い作業者が不快感を覚えるような騒音や臭気等の問題、それも精神衛生面を含めた問題の改善に対する要望が高まりつつある。無方向性電磁鋼板の絶縁皮膜の主流となっている無機-有機系皮膜の場合、鉄芯製造工程において皮膜中に含まれる有機樹脂が熱分解あるいは燃焼して臭気ガスが発生し、これが作業者に不快感を与えることが問題視され、その改善が求められている。

【0005】従来、このような諸特性を改善するために、以下のような技術が提案されている。耐臭気性の改善技術として、特公昭60-36470号公報には溶接時における悪臭の発生を少ない電気絶縁皮膜として、2価金属を含む重クロム酸塩系水溶液に、酢酸ビニルとペオパ樹脂が特定の比率で配合された樹脂エマルジョンを添加した処理液を、素地鉄板の表面に塗布し、焼き付けることにより絶縁皮膜を形成する方法が示されている。また、特開平10-110273号公報には、クロム酸系水溶液に、平均粒子径が0.3 μ m以下の樹脂が完全架橋し、エポキシ基が残存していないエポキシアクリレート共重合樹脂マイクロゲルディスパーションを配合した処理液を、電磁鋼板の表面に塗布し、焼き付けることに

より絶縁皮膜を形成する方法が示されている。

【0006】また、耐スティッキング性の改善技術として、特開平3-240970号公報には、歪取焼鈍後の皮膜特性（耐焼付け性、潤滑性）の優れた電磁鋼板の製造方法として、クロム酸と、Al、Mg等の酸化物と、樹脂粒子径が0.2～0.5μmの有機樹脂エマルジョン（アクリル、スチレン、酢酸ビニル及び／又はこれらの共重合体樹脂）及び樹脂粒子径が1～50μmの有機樹脂エマルジョン（メチルメタアクリレート、ポリアクリルニトリル、ポリスチレン等の樹脂及び／又はこれらの共重合体樹脂、架橋体樹脂）とからなる処理液を電磁鋼板の表面に塗布し、焼き付けることにより絶縁皮膜を形成する方法が示されている。

【0007】また、特許第2662148号公報には、電磁鋼板の表面に、樹脂粒子径0.5～3.0μmのエポキシ、スチレン、フェノール、メラミン、ポリエステル、酢酸ビニル、アクリル、シリコン系エマルジョン樹脂の1種又は2種以上と、Al、Mg、Ca、Znのクロム酸塩の1種又は2種以上を主成分とする処理剤が塗布焼付けされて、表面粗さRaが0.15～0.6μmの絶縁皮膜が形成され、且つ、エマルジョン樹脂により表面に形成される球面状の突起物形状が直径3μm以下、高さ3μm以下である皮膜特性に優れた無方向性電磁鋼板が示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの従来技術には以下のような問題がある。特公昭60-36476号公報の技術は有機樹脂として酢酸ビニル-ベオバ系樹脂を使用することにより、また、特開平10-110273号公報の技術は有機樹脂としてエポキシ系樹脂を使用することにより、それぞれTIG溶接時の不快臭の低減が図られているが、これらの技術は不快臭の低減には効果があるとしても、耐スティッキング性の改善については全く考慮されておらず、このため耐スティッキング性に劣る欠点がある。

【0009】また、特開平3-240970号公報の技術は、有機樹脂エマルジョンとして粒子径0.2～0.5μmの樹脂微粒子に加えて、所定の表面粗さを得るために粒径の大きい粗大樹脂粒子（実質的に数μm以上の粒子径を有する樹脂粒子）を使用している。このため添加した粗大樹脂粒子により耐スティッキング性は向上するものの、塩化物イオンが存在するような厳しい腐食環境中での耐食性は劣っている。また、この技術では耐臭気性は全く考慮されていないため、耐臭気性は著しく劣ったものとなる。

【0010】また、特許2662148号公報の技術は、有機樹脂として0.5～3μmの粒子径の有機樹脂エマルジョンを単独で使用し、皮膜表面に微小な凹凸を与えることにより耐スティッキング性の向上が図られているが、耐食性は考慮されておらず、このため塩化物イ

オンが存在するような厳しい腐食環境中での耐食性は劣ったものになる。特に、近年においてはモーター等の高効率化等の観点から絶縁皮膜は薄膜化する傾向にあり、このような薄膜の絶縁皮膜においては、特許第2662148号公報や特開平3-240970号公報の技術では十分な耐スティッキング性と耐食性は得られない。

【0011】したがって本発明の目的は、耐臭気性、耐スティッキング性及び耐食性がともに優れ、しかも、絶縁皮膜として要求される他の諸特性にも優れた絶縁皮膜を有する電磁鋼板、とりわけ、0.5～0.6μm以下の薄膜の絶縁皮膜を形成した場合にも優れた耐スティッキング性と耐食性が得られる電磁鋼板を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、無機-有機系絶縁皮膜を形成する際の無機成分に配合される有機樹脂エマルジョンの樹脂粒子径及び樹脂の種類に着目し、耐臭気性、耐スティッキング性及び耐食性がともに優れた絶縁皮膜を得るための条件について種々の実験と検討を行い、その結果以下のような知見を得た。

(1) 絶縁皮膜中に分散させる有機樹脂エマルジョンの樹脂粒子径を大きくすると、耐スティッキング性は向上するものの、その一方で耐食性は劣化する傾向があるが、有機樹脂エマルジョンの樹脂粒子径にはこのような耐スティッキング性と耐食性を両立させるのに最適な範囲が存在する。

【0013】(2) 絶縁皮膜中の無機成分と有機成分の比率を最適化し、且つ無機成分の一部として硼酸及び／又は硼酸塩を添加することにより、耐スティッキング性と耐食性はさらに向上する。

(3) 有機樹脂エマルジョンとして、特定のエポキシ系樹脂を特定の界面活性剤を使用してエマルジョン化したものをを用いることにより、特に優れた耐スティッキング性、耐臭気性及び耐食性が得られる。

【0014】本発明はこのような知見に基づきなされたもので、以下のような構成からなることを特徴とする。

[1] 電磁鋼板の表面に、無水クロム酸、クロム酸塩及び重クロム酸塩の中から選ばれる少なくとも1種と、2価又は3価の金属の酸化物、水酸化物及び炭酸塩の中から選ばれる少なくとも1種を溶解させた無機系水溶液に、平均樹脂粒子径が0.30μm超0.50μm未満のエポキシ系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ベオバ系樹脂及びこれら2種以上の樹脂の共重合体の中から選ばれる少なくとも1種からなる有機樹脂エマルジョンを分散させた処理液であって、CrO₃換算量での無機成分100重量部に対する有機樹脂エマルジョンの樹脂固形分の配合量が5～100重量部に調整された無機-有機系処理液を塗布し、焼付けることにより形成された膜厚0.2～2.0μmの絶縁皮膜を有することを特徴とする耐臭気性、耐スティッキング性及び耐食性に優れた電磁鋼板。

【0015】[2] 電磁鋼板の表面に、無水クロム酸、クロム酸塩及び重クロム酸塩の中から選ばれる少なくとも1種と、2価又は3価の金属の酸化物、水酸化物及び炭酸塩の中から選ばれる少なくとも1種を溶解させた無機系水溶液に、平均樹脂粒子径が $0.30\mu\text{m}$ 超 $0.50\mu\text{m}$ 未満のエポキシ系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ペオバ系樹脂及びこれら2種以上の樹脂の共重合体の中から選ばれる少なくとも1種からなる有機樹脂エマルジョンを分散させ、さらに硼酸及び／又は硼酸塩と有機還元剤を溶解させた処理液であって、 CrO_3 換算量での無機成分100重量部に対する有機樹脂エマルジョンの樹脂固形分の配合量が5～100重量部、硼酸及び／又は硼酸塩の合計の配合量が5～100重量部、有機還元剤の配合量が10～80重量部に調整された無機-有機系処理液を塗布し、焼付けることにより形成された膜厚 $0.2\sim 2.0\mu\text{m}$ の絶縁皮膜を有することを特徴とする耐臭気性、耐スティッキング性及び耐食性に優れた電磁鋼板。

【0016】[3] 上記[1]または[2]の電磁鋼板において、有機樹脂エマルジョンの平均樹脂粒子径が $0.35\mu\text{m}$ 以上 $0.45\mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする耐臭気性、耐スティッキング性及び耐食性に優れた電磁鋼板。

[4] 上記[1]～[3]のいずれかの電磁鋼板において、有機樹脂エマルジョンが、エポキシ当量200～5000のエポキシ系樹脂からなることを特徴とする耐臭気性、耐スティッキング性及び耐食性に優れた電磁鋼板。

【0017】[5] 上記[4]の電磁鋼板において、有機樹脂エマルジョンが、エポキシ系樹脂をノニオン系界面活性剤を主成分とする界面活性剤によりエマルジョン化した有機樹脂エマルジョンであることを特徴とする耐臭気性、耐スティッキング性及び耐食性に優れた電磁鋼板。

[6] 上記[5]の電磁鋼板において、ノニオン系界面活性剤が、ポリエチレングリコール系ノニオン界面活性剤及び／又はポリプロピレングリコール系ノニオン界面活性剤であることを特徴とする耐臭気性、耐スティッキング性及び耐食性に優れた電磁鋼板。

【0018】[7] 上記[1]～[6]のいずれかの電磁鋼板において、絶縁皮膜が、無機-有機系処理液を塗布した後、到達板温で $200\sim 400^\circ\text{C}$ になるように焼付けることにより形成された皮膜であることを特徴とする耐臭気性、耐スティッキング性及び耐食性に優れた電磁鋼板。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細をその限定理由とともに説明する。本発明において、絶縁皮膜を形成する基板となる鋼板は、モーターやトランス等の電気機器に利用される鉄芯用の電磁鋼板である。このような電磁鋼板としては、無方向性電磁鋼板や方向性電磁鋼板が

一般的であるが、これ以外にも軟鋼板、ステンレス鋼板、その他の特殊鋼板等でもよく、基板となる鋼板は特に限定されない。本発明の効果は、これら何れの鋼板を基板とした場合でも得ることができる。

【0020】また、基板となる電磁鋼板は、その表面に予め亜鉛めっきまたはその他金属めっき皮膜、化成処理皮膜等の表面処理の1種または2種以上を施したものでよく、本発明において電磁鋼板の表面とは、これら表面処理皮膜を有する場合にはその最上層皮膜の表面を言うものとする。

【0021】本発明の電磁鋼板の表面に形成される絶縁皮膜は、無水クロム酸、クロム酸塩及び重クロム酸塩の中から選ばれる少なくとも1種と、2価又は3価の金属の酸化物、水酸化物及び炭酸塩の中から選ばれる少なくとも1種を溶解させた無機系水溶液に、いずれも平均樹脂粒子径が $0.30\mu\text{m}$ 超 $0.50\mu\text{m}$ 未満であるエポキシ系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ペオバ系樹脂及びこれら2種以上の樹脂の共重合体の中から選ばれる少なくとも1種からなる有機樹脂エマルジョンを分散させ、さらに必要に応じて硼酸及び／又は硼酸塩と有機還元剤を配合した無機-有機系処理液を塗布し、焼付することにより形成される皮膜である。

【0022】処理液中の前記無機系水溶液は、無水クロム酸、クロム酸塩、重クロム酸塩の中から選ばれる少なくとも1種と、2価又は3価の金属の酸化物、水酸化物及び炭酸塩の中から選ばれる少なくとも1種を含む無機系水溶液である。クロム酸塩及び重クロム酸塩としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、モリブデン、亜鉛、アルミニウム等の塩を用いることができる。

【0023】また、水溶液中に溶解させる2価又は3価の金属の酸化物としては、例えば MgO 、 CaO 、 ZnO 等が、水酸化物としては $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 等が、炭酸塩としては MgCO_3 、 CaCO_3 、 ZnCO_3 等が挙げられ、これらを無水クロム酸、クロム酸塩、重クロム酸塩の少なくとも1種を主剤に用いた水溶液に溶解させて、無機系水溶液とする。

【0024】上記無機成分を含む処理液中には、いずれも平均樹脂粒子径が $0.30\mu\text{m}$ 超 $0.50\mu\text{m}$ 未満であるエポキシ系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ペオバ系樹脂及びこれら2種以上の樹脂の共重合体の中から選ばれる少なくとも1種からなる有機樹脂エマルジョンが配合される。本発明では、このような特定の有機樹脂エマルジョンを用いることに大きな特徴がある。

【0025】有機樹脂エマルジョンの平均樹脂粒子径が $0.30\mu\text{m}$ 以下では、積層後の歪取り焼鈍時に絶縁皮膜中の有機樹脂自体の凹凸による物理的效果が得られず、歪取り焼鈍時に原板自体の粗さに起因した凸部にのみ応力が集中し、この応力集中と焼鈍時の熱により絶縁

皮膜が破壊され、スティッキングを生じてしまう。一方、平均樹脂粒子径が $0.50\mu\text{m}$ 以上では、皮膜厚が $0.5\sim 0.6\mu\text{m}$ 以下の薄膜となると樹脂粒子が皮膜中に取り込まれにくくなり、有機樹脂エマルジョンにより期待される耐スティッキング性の向上効果が得られない。また、皮膜中に樹脂粒子が取り込まれたとしても、これが容易に欠落するため皮膜欠陥部が生じ、この結果、耐食性が劣ったものとなる。また、特に優れた耐食性、耐スティッキング性を必要とする場合には、平均樹脂粒子径を $0.35\mu\text{m}$ 以上 $0.45\mu\text{m}$ 未満することが好ましい。

【0026】上述したように本発明に使用する有機樹脂エマルジョンの樹脂の種類は、エポキシ系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ペオバ系樹脂及びこれら2種以上の樹脂の共重合体の中から選ばれる少なくとも1種からなる樹脂エマルジョンである。有機樹脂エマルジョンがこれ以外の樹脂では、耐臭気性が著しく劣ったものとなる。

【0027】また、有機樹脂エマルジョンとして、エポキシ当量 $200\sim 5000$ のエポキシ系樹脂を使用することにより、特に優れた耐スティッキング性と耐食性が得られる。エポキシ当量が 200 未満では、耐スティッキング性、耐食性及び耐臭気性が劣る傾向があり、一方、エポキシ当量が 5000 を超えると耐食性が劣る傾向がある。また、特に優れた耐食性と耐スティッキング性が必要とされる場合は、エポキシ当量 $400\sim 4500$ のエポキシ系樹脂を用いることが好ましい。

【0028】上記エポキシ系樹脂は、ノニオン系界面活性剤を主成分とする界面活性剤でエマルジョン化することにより、特に優れた塗料安定性と耐食性が得られる。さらに、ノニオン系界面活性剤としては、ポリエチレングリコール系ノニオン界面活性剤及び／又はポリプロピレングリコール系ノニオン界面活性剤を使用することが耐食性と耐臭気性の観点から特に好ましい。また、耐臭気性の観点からはポリエチレングリコール系ノニオン界面活性剤を使用するのが最も好ましい。

【0029】上記ノニオン系界面活性剤を主成分とする界面活性剤の配合量は、有機樹脂固形分 100 重量部に対して固形分の割合で $3\sim 20$ 重量部とすることが好ましい。界面活性剤の配合量が 3 重量部未満では樹脂エマルジョンの安定性が劣り、一方、 20 重量部を超えると耐食性、耐臭気性が劣化する傾向がある。特に好ましい界面活性剤の配合量は $5\sim 14$ 重量部である。

【0030】上記有機樹脂エマルジョンの処理液中での配合量は、 CrO_3 換算量での無機成分 100 重量部に対して樹脂固形分で $5\sim 100$ 重量部とする。有機樹脂エマルジョンの配合量が 5 重量部未満では、有機樹脂エマルジョンによる耐スティッキング性の改善効果が十分に得られず、また、皮膜中での有機樹脂の割合も少なくなるため打ち抜き性も劣る。一方、配合量が 100 重量部を超えると耐食性が劣化するため好ましくない。ま

た、特に優れた耐スティッキング性と耐食性が必要とされる場合には、配合量を $20\sim 50$ 重量部とすることが望ましい。

【0031】また、処理液中に含まれる6価Crイオンを還元して皮膜を不溶化するために、処理液中に有機還元剤を添加することが好ましい。通常、有機還元剤としてはポリエチレングリコール、エチレングリコール、シヨ糖等の多価アルコールが用いられる。この有機還元剤の配合量は、 CrO_3 換算量での無機成分 100 重量部に対して $10\sim 80$ 重量部とすることが好ましい。有機還元剤の配合量が 10 重量部未満では未還元の6価Crイオンが残存するため皮膜が吸水し易く、このため耐食性が劣る。一方、 80 重量部を超えると処理液中で還元反応が進行し、処理液がゲル化してしまう。また、特に優れた耐食性が必要とされる場合には、上記配合量は $20\sim 60$ 重量部とすることが望ましい。また、到達板温で 260°C 以下の低温での焼付けが行なわれる場合は、上記配合量は $50\sim 80$ 重量部とすることが望ましい。

【0032】また、処理液中に硼酸及び／又は硼酸塩を添加すると耐スティッキング性がさらに向上するため好ましい。この硼酸及び／又は硼酸塩の合計の配合量は、 CrO_3 換算量での無機成分 100 重量部に対して $5\sim 100$ 重量部とすることが好ましい。硼酸及び／又は硼酸塩の合計の配合量が 5 重量部未満では耐スティッキング性の改善効果が十分に得られず、一方、 100 重量部を超えると耐食性が劣化するため好ましくない。特に優れた、耐蝕性、耐スティッキング性が必要とされる場合は、その配合量を $45\sim 60$ 重量部とすることが特に望ましい。

【0033】また、処理液中には以上述べた主成分の他に、皮膜の耐食性や耐熱性等の向上を目的としてMg、Ca、Al又はZnのリン酸塩の1種又は2種以上、シリカ等の酸化物等の1種又は2種以上を配合することができ、これら添加成分の合計の配合量が CrO_3 換算量での無機成分 100 重量部に対して 10 重量部以下であれば本発明の基本的な効果には何ら影響はない。また、処理液中には本発明が規定する以外の有機樹脂エマルジョンを適量添してもよく、この有機成分の固形分の割合が全有機成分の 30 重量%以下であれば本発明の基本的な効果には何ら影響はない。

【0034】本発明の電磁鋼板の絶縁皮膜は、上記の処理液を鋼板表面に塗布し、焼付することにより形成される。絶縁皮膜の膜厚は $0.2\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ とする。本発明の効果は、特に絶縁皮膜の膜厚が $0.5\sim 0.6\mu\text{m}$ 以下の薄膜の場合においても問題なく得られるという利点がある。本発明において絶縁皮膜の膜厚とは、電磁鋼板表面から皮膜の最表層までの平均的な厚さを指すが、皮膜に極端な凹凸のある場合は、電磁鋼板表面から皮膜最表層の凸部までの厚さと電磁鋼板表面から皮膜最表層の凹部までの厚さの平均値とする。

【0035】絶縁皮膜の膜厚が0.2 μ m未満では耐スティッキング性、耐食性が劣り、一方、膜厚が2.0 μ mを超えると占積率、皮膜密着性、耐臭気性が劣る。特に好ましい膜厚は0.3～1.0 μ mである。絶縁皮膜の形成方法は、通常、上記処理液をロールコーター等で電磁鋼板表面に塗布した後、熱風乾燥炉やインダクションヒーターにより到達板温で200℃～400℃になるように焼き付けることが好ましい。この焼付温度（到達板温）が200℃未満では6価クロムの還元が不十分であるため皮膜が吸水しやすく、皮膜のベタツキが生じるため好ましくない。一方、焼付温度が400℃を超えると皮膜中に含まれる樹脂が一部分解を始め、耐スティッキング性、耐食性がともに劣ったものとなる。この観点から特に好ましい焼付温度の範囲は260℃～340℃である。

【0036】

【実施例】表1～表6に示す絶縁皮膜形成用の処理液（No. 1～No. 35）を調整した。これらの処理液は、無水クロム酸の水溶液にMgO及び硼酸を溶解した無機系水溶液に対して表1～表6に示す有機樹脂エマルジョンを添加して調整した。このようにして得られた処理液の塗料安定性を以下の方法により評価した。

【0037】（a）塗料安定性

調整した処理液を40℃で10日間放置して、放置開始から5日後及び10日後における処理液中の沈殿物等の有無を調べ、下記の評価基準により評価した。

（5日後）

（10日後）

- | | |
|-------------|-----------|
| ◎： 変化無し | 変化無し |
| ○： 変化無し | 極少量の沈殿物発生 |
| △： 変化無し | 少量の沈殿物発生 |
| ×： 少量の沈殿物発生 | 多量の沈殿物発生 |

【0038】調整された上記各処理液を板厚0.5mmの電磁鋼板の表面に所定膜厚になるようにロールコーターにより塗布した後、所定の到達板温で焼き付け、絶縁皮膜を形成した。このようにして得られた電磁鋼板について、耐スティッキング性、耐食性、耐臭気性、皮膜密着性及び打ち抜き性を評価するため下記の試験を行なった。その結果を表7～表9に示す。

【0039】（b）耐スティッキング性

鋼板を48mm ϕ に打ち抜いてこれを11枚積層し、締め付け圧力40kgf/cm²で締め付けた状態で焼鈍（800℃×2時間、N₂ガス雰囲気中）を行った。焼鈍後、締め付けを解除し、板/板間の全10箇所でのスティック発生の有無を調べ、スティック発生箇所の数で耐スティッキング性を評価した。その評価基準は以下の通りである。

◎：スティック発生2箇所以下

○：スティック発生3～4箇所

△：スティック発生5～7箇所

×：スティック発生8箇所以上

【0040】（c）耐食性

鋼板を70mm×150mmのサイズに剪断し、この供試材の裏面及びエッジ部をシールした後、塩水噴霧試験を15時間行ない、試験後の赤錆発生面積率により耐食性を評価した。その評価基準は以下の通りである。

◎：赤錆発生面積率20%以下

○：赤錆発生面積率20%超、40%以下

△：赤錆発生面積率40%超、60%以下

×：赤錆発生面積率60%超

【0041】（d）耐臭気性

供試材を打抜き後、積層し、この積層体の端面をTIG溶接し、その際に発生する臭気（溶接ガス）の程度を10名の評価者により評価した。その評価基準は以下の通りである。

◎：不快臭を感じた人0名

○：不快臭を感じた人1名～3名

△：不快臭を感じた人4名～5名

×：不快臭を感じた人6名以上

【0042】（e）皮膜密着性

（1）歪取焼鈍無し

供試材に10mm ϕ の曲げ加工を施した後、その曲げ部にテープ剥離試験を実施し、テープへの剥離皮膜の有無を目視で判定することにより皮膜密着性を評価した。

（2）歪取焼鈍有り

歪取り焼鈍（750℃×2時間、N₂ガス雰囲気中）を施した供試材に10mm ϕ の曲げ加工を施した後、その曲げ部にテープ剥離試験を実施し、テープへの剥離皮膜の有無を目視で判定することにより皮膜密着性を評価した。これらの試験による評価基準は以下の通りである。

（焼鈍無し）

（焼鈍有り）

- | | |
|-----------|---------|
| ◎： 剥離無し | 剥離無し |
| ○： 剥離無し | 軽度な剥離有り |
| △： 剥離無し | 全面剥離有り |
| ×： 全面剥離有り | 全面剥離有り |

【0043】（f）打ち抜き性

金型材質SKD-1の角型ダイスを用い、クリアランス6%で軽油系の打抜き油を使用して連続打ち抜き試験を行い、かえり高さが50 μ mに達するまでの打抜き回数を調べた。

【0044】

【表1】

表 1

No.	無機成分(重量部)			有機樹脂エマルジョン			
	CrO ₃	MgO	H ₃ BO ₃	有機樹脂種	エポキシ当量 (g/eq) *1	平均粒子径 (μm)	有機樹脂配合量 (重量部)
1	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.20	35
2	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.33	35
3	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
4	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.40	35
5	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.47	35
6	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.55	35
7	100	30	50	エポキシ系樹脂	190	0.35	35
8	100	30	50	エポキシ系樹脂	250	0.37	35
9	100	30	50	エポキシ系樹脂	960	0.37	35
10	100	30	50	エポキシ系樹脂	4300	0.40	35
11	100	30	50	エポキシ系樹脂	5100	0.43	35
12	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
				酢酸ビニル系樹脂 *2	—	0.37	
13	100	30	50	酢酸ビニル系樹脂	—	0.37	35
14	100	30	50	アクリル系樹脂	—	0.37	35

*1 1グラム当量のエポキシ基を含む樹脂のグラム数

*2 エポキシ系樹脂と酢酸ビニル系樹脂の配合割合(固形分の重量比): 70/30

【0045】

20【表2】

表 2

No.	有機樹脂エマルジョン		有機還元剤		発料安定性	本発明条件
	界面活性剤種	界面活性剤配合量(重量部)	種 類	配合量(重量部)		
1	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足しない
2	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
3	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
4	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
5	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
6	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足しない
7	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
8	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
9	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
10	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
11	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
12	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
13	ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系/ニオン界面活性剤	5	エチレングリコール	25	◎	満足する
14	ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系/ニオン界面活性剤	5	エチレングリコール	25	◎	満足しない

【0046】

* * 【表3】

表 3

No.	無機成分(重量部)			有機樹脂エマルジョン			
	CrO ₃	MgO	H ₃ BO ₃	有機樹脂種	エポキシ当量 (g/eq) *1	平均粒子径 (μm)	有機樹脂配合量 (重量部)
15	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
16	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
17	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
18	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
19	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
20	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
21	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
22	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	3
23	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	10
24	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	20
25	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	45
26	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	60
27	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	110

*1 1グラム当量のエポキシ基を含む樹脂のグラム数

【0047】

* * 【表4】

表 4

No.	有機樹脂エマルジョン		有機遷元剤		発料安定性	本発明条件
	界面活性剤種	界面活性剤配合量(重量部)	種類	配合量(重量部)		
15	ポリプロピレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
16	ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	○	満足する
17	ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系/カチオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	△	満足する
18	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	2	エチレングリコール	25	△	満足する
19	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	3	エチレングリコール	25	○	満足する
20	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	19	エチレングリコール	25	◎	満足する
21	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	25	エチレングリコール	25	◎	満足する
22	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足しない
23	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
24	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
25	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
26	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
27	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足しない

【0048】

* * 【表5】

表 5

No.	無機成分(重量部)			有機樹脂エマルジョン			
	CrO ₃	MgO	H ₃ BO ₃	有機樹脂種	エポキシ当量(g/eq) *1	平均粒子径(μm)	有機樹脂配合量(重量部)
28	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
29	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
30	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
31	100	30	60	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
32	100	30	3	エポキシ系樹脂	460	0.37	25
33	100	30	30	エポキシ系樹脂	460	0.37	30
34	100	30	70	エポキシ系樹脂	460	0.37	40
35	100	30	120	エポキシ系樹脂	460	0.37	50

*1 1グラム当量のエポキシ基を含む樹脂のグラム数

【0049】

※ ※ 【表6】

表 6

No.	有機樹脂エマルジョン		有機還元剤		塗・料 安定性	本発明条件
	界面活性剤種	界面活性剤 配合量 (重量部)	種 類	配合量 (重量部)		
28	ポリエチレングリコール系ノニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	55	◎	満足する
29	ポリエチレングリコール系ノニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	15	◎	満足する
30	ポリエチレングリコール系ノニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	5	◎	満足する
31	ポリエチレングリコール系ノニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	90	×	満足しない
32	ポリエチレングリコール系ノニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
33	ポリエチレングリコール系ノニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
34	ポリエチレングリコール系ノニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
35	ポリエチレングリコール系ノニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	○	満足しない

【0050】

* * 【表7】

表 7

No.	処理液No.	焼付 温度 (℃)	膜厚 (μm)	耐スティッキング性	耐食性	皮膜密着性	耐臭気性	打ち抜き性	区 分
1	1	280	0.5	×	◎	◎	◎	≥100万回	比 較 例
2	2	280	0.5	○	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
3	3	280	0.5	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
4	4	280	0.5	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
5	5	280	0.5	○	○	○	◎	≥100万回	本発明例
6	6	280	0.5	△	×	△	◎	≥100万回	比 較 例
7	7	280	0.5	○	△	◎	○	≥100万回	本発明例
8	8	280	0.5	○	○	◎	◎	≥100万回	本発明例
9	9	280	0.5	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
10	10	280	0.5	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
11	11	280	0.5	◎	○	◎	◎	≥100万回	本発明例
12	12	280	0.5	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
13	13	280	0.5	○	○	◎	◎	≥100万回	本発明例
14	14	280	0.5	○	○	◎	×	≥100万回	比 較 例
15	15	280	0.5	◎	◎	◎	○	≥100万回	本発明例

* 処理液No: 表1～表6に記載の処理液No

【0051】

※ ※ 【表8】

表 8

No.	処理液No.	焼付 温度 (℃)	膜厚 (μm)	耐スティッキング性	耐食性	皮膜密着性	耐臭気性	打ち抜き性	区 分
16	16	280	0.5	◎	○	◎	△	≥100万回	本発明例
17	17	280	0.5	◎	△	◎	△	≥100万回	本発明例
18	18	280	0.5	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
19	19	280	0.5	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
20	20	280	0.5	◎	○	◎	○	≥100万回	本発明例
21	21	280	0.5	◎	△	◎	△	≥100万回	本発明例
22	22	280	0.5	×	○	○	◎	≤50万回	比 較 例
23	23	280	0.5	○	○	◎	◎	50~100万回	本発明例
24	24	280	0.5	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
25	25	280	0.5	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
26	26	280	0.5	◎	○	◎	○	≥100万回	本発明例
27	27	280	0.5	◎	×	○	○	≥100万回	比 較 例
28	28	280	0.5	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
29	29	280	0.5	◎	○	◎	◎	≥100万回	本発明例
30	30	280	0.5	◎	△	○	◎	≥100万回	本発明例

* 処理液No: 表1～表6に記載の処理液No.

【0052】

* * 【表9】

表 9

No.	処理液No.	焼付 温度 (℃)	膜厚 (μm)	耐スティッキング性	耐食性	皮膜密着性	耐臭気性	打ち抜き性	区 分
31	31	—	—	塗料がゲル化し塗布困難					比 較 例
32	32	280	0.5	△	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
33	33	280	0.5	○	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
34	34	280	0.5	○	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
35	35	280	0.5	◎	×	◎	◎	≥100万回	比 較 例
36	28	240	0.5	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
37	3	180	0.5	皮膜がベタツキ、確性不飽					比 較 例
38	3	240	0.5	○	○	◎	◎	≥100万回	本発明例
39	3	300	0.5	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
40	3	420	0.5	×	×	◎	◎	≥100万回	比 較 例
41	3	280	0.1	×	×	◎	◎	≤50万回	比 較 例
42	3	280	0.3	○	○	◎	◎	50~100万回	本発明例
43	3	280	0.8	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
44	3	280	1.2	◎	◎	○	○	≥100万回	本発明例
45	3	280	2.2	◎	◎	△	×	≥100万回	比 較 例

* 処理液No: 表1～表6に記載の処理液No.

【0053】

【発明の効果】以上述べた本発明の電磁鋼板によれば、耐臭気性、耐食性及び耐スティッキング性がともに優れ、しかも、皮膜密着性、打ち抜き性等の特性も良好で※

※ある。また、特に0.6～0.5 μm 以下の薄膜の絶縁被膜を形成した場合にも優れた耐スティッキング性と耐食性が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 鷺山 勝

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

Fターム(参考) 4K026 AA03 AA22 BA06 BA08 BB05

BB08 BB10 CA18 CA20 CA21

CA36 CA39 DA15 DA16 EB11

4K033 RA01 RA02 TA03

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the magnetic steel sheet which is used mainly as iron core ingredients, such as a motor and a transformer, and which has an insulating coat on a front face.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the magnetic steel sheet is widely used as iron core ingredients, such as a motor and a transformer, and it is usually used for a steel plate front face for the insulating coat for reducing eddy current loss by it, coating, or [that many of iron cores, such as a motor and a transformer, pierce the magnetic steel sheet with which the insulating coat was formed in a predetermined configuration] -- or after carrying out a laminating, fixing this layered product with welding or caulking, after shearing, and giving stress relief tempering if needed, it winds, a line is given and it becomes a product.

[0003] In addition to insulation being high, the insulating coat of the magnetic steel sheet which is such an ingredient for iron cores is required to excel in coat adhesion, weldability, corrosion resistance, punching nature, etc. Furthermore, since the problem which an electric short circuit produces and iron loss increases will be produced if steel plates stick at the time of annealing (sticking) when stress relief tempering is given, it is required that steel plates should not stick at the time of annealing, i.e., excel in sticking-proof nature.

[0004] Moreover, in recent years, an improvement of work environment progresses in an iron core manufacture site, and the requests to an improvement of the problems that an operator memorizes displeasure in connection with this, such as noise and an odor, and the problem in which it also included the mental health side are mounting. In the case of inorganic-organic system coat whose insulating coat of a non-oriented magnetic steel sheet is in use, it burns, odor gas occurs, it is regarded for the organic resin contained in a coat in an iron core production process as questionable a pyrolysis or that this gives an operator displeasure, and the improvement is called for.

[0005] The following techniques are proposed in order to improve such many properties conventionally. The approach of forming an insulating coat is shown by by applying to the dichromate system water solution containing divalent metal the processing liquid which added the resin emulsion with which vinyl acetate and BEOBA resin were blended by the specific ratio on the front face of a base griddle, and being burned on JP,60-36470,B as an improvement technique of odor-proof nature, as an electric insulation coat with little generating of the offensive odor at the time of welding. Moreover, the approach mean particle diameter forms an insulating coat by resin's 0.3 micrometers or less carrying out full bridge formation, applying the processing liquid which blended the epoxy acrylate copolymerization resin micro gel dispersion in which the epoxy group does not remain on the surface of a magnetic steel sheet, and being burned is shown in the chromic-acid system water solution at JP,10-110273,A.

[0006] As an improvement technique of sticking-proof nature, moreover, to JP,3-240970,A As the manufacture approach of a magnetic steel sheet which was excellent in the coat property after stress

relief tempering (printing-proof nature, lubricity) a chromic acid, oxide, such as aluminum and Mg, and the organic resin emulsion (an acrylic --) whose resin particle diameter is 0.2-0.5 micrometers the organic resin emulsion (a methylmetaacrylate --) styrene, vinyl acetate and/or these copolymer resin, and whose resin particle diameter are 1-50 micrometers The approach of applying the processing liquid which consists of resin, such as the poly acrylic nitril and polystyrene, and/or these copolymer resin, and bridge formation object resin on the surface of a magnetic steel sheet, and forming an insulating coat by the ability being burned is shown.

[0007] In the patent No. 2662148 official report, on the surface of a magnetic steel sheet, moreover, epoxy with a resin particle diameter of 0.5-3.0 micrometers, One sort or two sorts or more of styrene, a phenol, a melamine, polyester, vinyl acetate, an acrylic, and silicon system emulsion resin, Spreading printing of the processing agent which uses one sort of the chromate of aluminum, Mg, calcium, and Zn or two sorts or more as a principal component is carried out. The non-oriented magnetic steel sheet excellent in the coat property that the projection configurations of the shape of the spherical surface which the insulating coat whose surface roughness Ra is 0.15-0.6 micrometers is formed, and is formed in a front face with emulsion resin are the diameter of 3 micrometers or less and height of 3 micrometers or less is shown.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there are the following problems in these conventional techniques. the technique of JP,60-36476,B uses vinyl acetate-BEOBA system resin as organic resin -- moreover, when the technique of JP,10-110273,A uses epoxy system resin as organic resin, reduction of an unpleasant smell at the time of TIG arc welding is achieved, respectively, but though there is effectiveness in reduction of an unpleasant smell, these techniques are not taken into consideration at all about the improvement of sticking-proof nature, but have the fault which is inferior to sticking-proof nature for this reason.

[0009] Moreover, in order to obtain predetermined surface roughness as an organic resin emulsion in addition to a resin particle with a particle diameter of 0.2-0.5 micrometers, the big and rough resin particle with a large particle size (resin particle which has the particle diameter of several micrometers or more substantially) is being used for the technique of JP,3-240970,A. For this reason, although sticking-proof nature improves by the added big and rough resin particle, the corrosion resistance in the inside of severe corrosive environment in which chloride ion exists is inferior. Moreover, with this technique, since odor-proof nature is not taken into consideration at all, odor-proof nature becomes what was remarkably inferior.

[0010] Moreover, although improvement in sticking-proof nature is achieved by using an organic resin emulsion with a particle diameter of 0.5-3 micrometers for the technique of JP,2662148,B independently as organic resin, and giving minute irregularity to a coat front face, corrosion resistance is not taken into consideration but the corrosion resistance in the inside of severe corrosive environment in which chloride ion exists for this reason becomes what was inferior. Especially, in recent years, it is thin-film-tended to be an insulating coat, and sticking-proof nature and corrosion resistance sufficient with the technique of the patent No. 2662148 official report or JP,3-240970,A are not acquired from viewpoints, such as efficient-izing of a motor etc., in the insulating coat of such a thin film.

[0011] Therefore, both the purposes of this invention are to offer the magnetic steel sheet with which the sticking-proof nature which was excellent also when the magnetic steel sheet and division which have the insulating coat which was excellent in odor-proof nature, sticking-proof nature, and corrosion resistance, and was moreover excellent in many of other properties demanded as an insulating coat, and the insulating coat of a thin film 0.5-0.6 micrometers or less were formed, and corrosion resistance are acquired.

[0012]

[Means for Solving the Problem] this invention persons performed various experiments and examination about the conditions for obtaining the insulating coat excellent in both odor-proof nature, sticking-proof nature, and corrosion resistance paying attention to the resin particle diameter of the organic resin emulsion blended with the mineral constituent at the time of forming inorganic-organic system

insulation coat, and the class of resin, and, as a result, acquired the following knowledge.

(1) Although sticking-proof nature improves and corrosion resistance will tend to deteriorate on the other hand if the resin particle diameter of the organic resin emulsion distributed in an insulating coat is enlarged, the optimal range for reconciling such sticking-proof nature and corrosion resistance exists in the resin particle diameter of an organic resin emulsion.

[0013] (2) Sticking-proof nature and corrosion resistance improve further by optimizing the ratio of the mineral constituent in an insulating coat, and an organic component, and adding boric acid and/or borate as a part of mineral constituent.

(3) The especially excellent sticking-proof nature, odor-proof nature, and corrosion resistance are acquired by using what emulsion-ized specific epoxy system resin as an organic resin emulsion using the specific surface active agent.

[0014] It is characterized by having made this invention based on such knowledge, and consisting of the following configurations.

[1] At least one sort chosen from a chromic anhydride, a chromate, and dichromate on the surface of a magnetic steel sheet, In the inorganic system water solution in which at least one sort chosen from the oxide of a divalent or trivalent metal, a hydroxide, and a carbonate was dissolved average resin particle diameter -- 0.30 micrometers -- super- -- less than 0.50-micrometer epoxy system resin -- It is the processing liquid which distributed the organic resin emulsion which consists of at least one sort chosen from the copolymers of vinyl acetate system resin, BEOBA system resin, and these two or more sorts of resin. Inorganic-organic system processing liquid with which the loadings of the resin solid content of an organic resin emulsion to the mineral constituent 100 weight section in the amount of CrO₃ conversions were adjusted to the 5 - 100 weight section is applied. The magnetic steel sheet excellent in the odor-proof nature, sticking-proof nature, and corrosion resistance which are characterized by having the insulating coat of 0.2-2.0 micrometers of thickness formed by baking.

[0015] [2] At least one sort chosen from a chromic anhydride, a chromate, and dichromate on the surface of a magnetic steel sheet, In the inorganic system water solution in which at least one sort chosen from the oxide of a divalent or trivalent metal, a hydroxide, and a carbonate was dissolved average resin particle diameter -- 0.30 micrometers -- super- -- less than 0.50-micrometer epoxy system resin -- The organic resin emulsion which consists of at least one sort chosen from the copolymers of vinyl acetate system resin, BEOBA system resin, and these two or more sorts of resin is distributed. It is the processing liquid in which boric acid and/or borate, and an organic reducing agent were furthermore dissolved. The loadings of the resin solid content of an organic resin emulsion to the mineral constituent 100 weight section in the amount of CrO₃ conversions The 5 - 100 weight section, The loadings of the sum total of boric acid and/or borate apply inorganic-organic system processing liquid with which the loadings of the 5 - 100 weight section and an organic reducing agent were adjusted to 10 - 80 weight section. The magnetic steel sheet excellent in the odor-proof nature, sticking-proof nature, and corrosion resistance which are characterized by having the insulating coat of 0.2-2.0 micrometers of thickness formed by baking.

[0016] [3] The magnetic steel sheet which was excellent in the odor-proof nature, sticking-proof nature, and corrosion resistance to which the average resin particle diameter of an organic resin emulsion is characterized by 0.35-micrometer or more being less than 0.45 micrometers in the above [1] or the magnetic steel sheet of [2].

[4] The above [1] Magnetic steel sheet excellent in the odor-proof nature, sticking-proof nature, and corrosion resistance which are characterized by an organic resin emulsion consisting of epoxy system resin of weight per epoxy equivalent 200-5000 in one magnetic steel sheet of - [3].

[0017] [5] The magnetic steel sheet excellent in the odor-proof nature, sticking-proof nature, and corrosion resistance which are characterized by being the organic resin emulsion to which the organic resin emulsion emulsion-ized epoxy system resin in the magnetic steel sheet of the above [4] with the surface active agent which uses the Nonion system surface active agent as a principal component.

[6] The magnetic steel sheet which was excellent in the odor-proof nature, sticking-proof nature, and corrosion resistance to which the Nonion system surface active agent is characterized by being a

polyethylene-glycol system nonionic surface active agent and/or a polypropylene-glycol system nonionic surface active agent in the magnetic steel sheet of the above [5].

[0018] [7] The above [1] Magnetic steel sheet excellent in the odor-proof nature, sticking-proof nature, and corrosion resistance which are characterized by being the coat formed by baking so that an insulating coat may become 200-400 degrees C by attainment board temperature in one magnetic steel sheet of - [6], after applying inorganic-organic system processing liquid.

[0019]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the detail of this invention is explained with the reason for limitation. In this invention, the steel plate used as the substrate which forms an insulating coat is a magnetic steel sheet for iron cores used for electrical machinery and apparatus, such as a motor and a transformer. As such a magnetic steel sheet, although a non-oriented magnetic steel sheet and a grain oriented magnetic steel sheet are common, especially the steel plate that a mild steel plate, a stainless steel plate, other special steel plates, etc. are sufficient as, and turns into a substrate besides this is not limited. The effectiveness of this invention can be acquired even when which [these] steel plate is used as a substrate.

[0020] Moreover, the magnetic steel sheet used as a substrate shall say the front face of the maximum upper coat, when zinc system plating or the thing which, in addition to this, gave one sort of surface treatment, such as a metal plating coat and a chemical conversion coat, or two sorts or more may be used beforehand and the front face of a magnetic steel sheet has these surface treatment coat in this invention on the front face.

[0021] The insulating coat formed in the front face of the magnetic steel sheet of this invention At least one sort chosen from a chromic anhydride, a chromate, and dichromate, In the inorganic system water solution in which at least one sort chosen from the oxide of a divalent or trivalent metal, a hydroxide, and a carbonate was dissolved any -- average resin particle diameter -- 0.30 micrometers -- super- -- the epoxy system resin which is less than 0.50 micrometers -- The organic resin emulsion which consists of at least one sort chosen from the copolymers of vinyl acetate system resin, BEOBA system resin, and these two or more sorts of resin is distributed. It is the coat formed by applying and carrying out printing of the inorganic-organic system processing liquid which furthermore blended boric acid and/or borate, and an organic reducing agent if needed.

[0022] Said inorganic system water solution in processing liquid is an inorganic system water solution containing at least one sort chosen from the oxide of at least one sort chosen from a chromic anhydride, a chromate, and dichromate, and a divalent or trivalent metal, a hydroxide, and a carbonate. As a chromate and dichromate, salts, such as sodium, a potassium, magnesium, calcium, manganese, molybdenum, zinc, and aluminum, can be used.

[0023] moreover, as an oxide of the divalent or trivalent metal dissolved into a water solution MgO, CaO, ZnO, etc. as a hydroxide for example, Mg (OH)₂, calcium (OH)₂, and Zn(OH)₂ grade As a carbonate, MgCO₃, CaCO₃, and ZnCO₃ grade are mentioned, and it is made to dissolve in the water solution which used at least one sort of a chromic anhydride, a chromate, and dichromate for base resin, and let these be inorganic system water solutions.

[0024] the inside of the processing liquid containing the above-mentioned mineral constituent -- each -- average resin particle diameter -- 0.30 micrometers -- super- -- the organic resin emulsion which consists of at least one sort chosen from the copolymers of the epoxy system resin which is less than 0.50 micrometers, vinyl acetate system resin, BEOBA system resin, and these two or more sorts of resin is blended. The big description is in this invention to use such a specific organic resin emulsion.

[0025] In 0.30 micrometers or less, the physical effectiveness by the irregularity of the organic resin in an insulating coat itself will not be acquired at the time of distorted picking annealing after a laminating, but stress will concentrate only on the heights which originated in the granularity of the negative itself at the time of distorted picking annealing, an insulating coat will be destroyed by the heat at the time of this stress concentration and annealing, and the average resin particle diameter of an organic resin emulsion will produce sticking. On the other hand, if coat thickness serves as [average resin particle diameter] a thin film 0.5-0.6 micrometers or less by 0.50 micrometers or more, a resin particle will

become is hard to be incorporated in a coat, and the improvement effectiveness of the sticking-proof nature expected by the organic resin emulsion will not be acquired. Moreover, even if a resin particle is incorporated in a coat, it becomes that in which the coat defective part arose in order that this might be easily missing, consequently corrosion resistance was inferior. Moreover, when you need especially excellent corrosion resistance and sticking-proof nature, it is desirable to carry out 0.35 micrometers or more less than 0.45 micrometers of average resin particle diameter.

[0026] The class of resin of the organic resin emulsion used for this invention as mentioned above is a resin emulsion which consists of at least one sort chosen from the copolymers of epoxy system resin, vinyl acetate system resin, BEOBA system resin, and these two or more sorts of resin. An organic resin emulsion becomes what was remarkably inferior in odor-proof nature by resin other than this.

[0027] Moreover, especially excellent sticking-proof nature and corrosion resistance are acquired as an organic resin emulsion by using the epoxy system resin of weight per epoxy equivalent 200-5000. There is an inclination for sticking-proof nature, corrosion resistance, and odor-proof nature to be inferior in weight per epoxy equivalent by less than 200, and on the other hand, when weight per epoxy equivalent exceeds 5000, there is an inclination for corrosion resistance to be inferior. Moreover, especially when the outstanding corrosion resistance and sticking-proof nature are needed, it is desirable to use the epoxy system resin of weight per epoxy equivalent 400-4500.

[0028] When the above-mentioned epoxy system resin emulsion-izes the Nonion system surface active agent with the surface active agent used as a principal component, especially excellent coating stability and corrosion resistance are acquired. Furthermore, as an (Nonion system surface active agent), it is desirable especially from a viewpoint of corrosion resistance and odor-proof nature to use a polyethylene-glycol system nonionic surface active agent and/or a polypropylene-glycol system nonionic surface active agent. Moreover, it is most desirable to use a polyethylene-glycol system nonionic surface active agent from a viewpoint of odor-proof nature.

[0029] As for the loadings of the surfactant which uses the above-mentioned Nonion system surfactant as a principal component, it is desirable to consider as 3 - 20 weight section at a rate of solid content to the organic resin solid content 100 weight section. The loadings of a surface active agent are inferior in the stability of a resin emulsion in under 3 weight sections, and on the other hand, when 20 weight sections are exceeded, there is an inclination for corrosion resistance and odor-proof nature to deteriorate. Especially the loadings of a desirable surfactant are 5 - 14 weight section.

[0030] Let the loadings in the inside of the processing liquid of the above-mentioned organic resin emulsion be the 5 - 100 weight section by resin solid content to the mineral constituent 100 weight section in the amount of CrO₃ conversions. In under 5 weight sections, since the improvement effect of the sticking-proof nature according [the loadings of an organic resin emulsion] to an organic resin emulsion is not fully acquired and the rate of the organic resin in the inside of a coat also decreases, punching nature is also inferior. On the other hand, since corrosion resistance will deteriorate if loadings exceed the 100 weight sections, it is not desirable. Moreover, when especially excellent sticking-proof nature and corrosion resistance are needed, it is desirable to make loadings into 20 - 50 weight section.

[0031] Moreover, in order to return the 6 ** Cr ion contained in processing liquid and to insolubilize a coat, it is desirable to add an organic reducing agent in processing liquid. Usually, as an organic reducing agent, polyhydric alcohol, such as a polyethylene glycol, ethylene glycol, and cane sugar, is used. As for the loadings of this organic reducing agent, it is desirable to consider as 10 - 80 weight section to the mineral constituent 100 weight section in the amount of CrO₃ conversions. Since the 6 ** Cr ion whose loadings of an organic reducing agent are not returned under in 10 weight sections remains, a coat tends to absorb water, and for this reason, corrosion resistance is inferior. On the other hand, if 80 weight sections are exceeded, a reduction reaction will advance in processing liquid, and processing liquid will gel. Moreover, when the especially excellent corrosion resistance is needed, as for the above-mentioned loadings, it is desirable to consider as 20 - 60 weight section. Moreover, when printing at low temperature 260 degrees C or less is performed by attainment board temperature, as for the above-mentioned loadings, it is desirable to consider as 50 - 80 weight section.

[0032] Moreover, since sticking-proof nature will improve further if boric acid and/or borate are added

in processing liquid, it is desirable. As for the loadings of the sum total of this boric acid and/or borate, it is desirable to consider as the 5 - 100 weight section to the mineral constituent 100 weight section in the amount of CrO₃ conversions. Since corrosion resistance will deteriorate if the improvement effect of sticking-proof nature is not fully acquired under in 5 weight sections but the loadings of the sum total of boric acid and/or borate exceed the 100 weight sections on the other hand, it is not desirable. Especially when the outstanding corrosion resistance and sticking-proof nature are needed, especially the thing for which the loadings are made into 45 - 60 weight section is desirable.

[0033] It aims at improvement the corrosion resistance of a coat, heat-resistant other than the principal component described above into processing liquid. Moreover, Mg, One sort, such as oxides, such as one sort of the phosphate of calcium, aluminum, or Zn or two sorts or more, and a silica, or two sorts or more can be blended. If the loadings of the sum total of these addition component are below 10 weight sections to the mineral constituent 100 weight section in the amount of CrO₃ conversions, it will be uninfluent in the fundamental effectiveness of this invention in any way. Moreover, the organic resin emulsion except this invention specifying into processing liquid may be ***** (ed), and if the rates of the solid content of this organic component are 30 or less % of the weight of all organic components, it will be uninfluent in the fundamental effectiveness of this invention in any way.

[0034] The insulating coat of the magnetic steel sheet of this invention is formed by applying the above-mentioned processing liquid to a steel plate front face, and carrying out printing. The thickness of an insulating coat may be 0.2 micrometers - 2.0 micrometers. Especially the effectiveness of this invention has the advantage of being obtained satisfactory, when the thickness of an insulating coat is a thin film 0.5-0.6 micrometers or less. Although the thickness of an insulating coat points out the average thickness from a magnetic steel sheet front face to the maximum surface of a coat in this invention, when extreme irregularity is in a coat, it considers as the average of the thickness from a magnetic steel sheet front face to the heights of a coat maximum surface, and the thickness from a magnetic steel sheet front face to the crevice of a coat maximum surface.

[0035] By less than 0.2 micrometers, sticking-proof nature and corrosion resistance are inferior in the thickness of an insulating coat, and on the other hand, when thickness exceeds 2.0 micrometers, a space factor, coat adhesion, and odor-proof nature are inferior. Especially desirable thickness is 0.3-1.0 micrometers. After the formation approach of an insulating coat applies the above-mentioned processing liquid to a magnetic steel sheet front face by a roll coater etc., it is usually desirable that it can be burned so that it may become 200 degrees C - 400 degrees C by attainment board temperature with a hot-air-drying furnace or an electric induction heater. Since a coat tends to absorb water [this stoving temperature (attainment board temperature)] since less than 200 degrees C of reduction of hexavalent chromium are insufficient, and the smeariness of a coat arises, it is not desirable. On the other hand, if stoving temperature exceeds 400 degrees C, a part of resin contained in a coat will begin a solution, and it will become that in which both sticking-proof nature and corrosion resistance were inferior. Especially the range of desirable stoving temperature is 260 degrees C - 340 degrees C from this viewpoint.

[0036]

[Example] The processing liquid for insulating coat formation (No.1-No.35) shown in Table 1 - 6 was adjusted. These processing liquid added and adjusted the organic resin emulsion shown in Table 1 - 6 to the inorganic system water solution which dissolved MgO and boric acid in the water solution of a chromic anhydride. Thus, the following approaches estimated the coating stability of the obtained processing liquid.

[0037] (a) The processing liquid which carried out coating stability adjustment was left for ten days at 40 degrees C, existence, such as precipitate in the processing liquid five days and ten days after neglect initiation, was investigated, and the following valuation basis estimated.

(5日後)	(10日後)
◎: 変化無し	変化無し
○: 変化無し	極少量の沈殿物発生
△: 変化無し	少量の沈殿物発生
×: 少量の沈殿物発生	多量の沈殿物発生

[0038] After applying each adjusted above-mentioned processing liquid by the roll coater so that it may become predetermined thickness on the front face of the magnetic steel sheet of 0.5mm of board thickness, it could be burned by predetermined attainment board temperature, and the insulating coat was formed. Thus, about the obtained magnetic steel sheet, in order to evaluate sticking-proof nature, corrosion resistance, odor-proof nature, coat adhesion, and punching nature, the following trial was performed. The result is shown in Table 7 - 9.

[0039] (b) The sticking-proof nature steel plate was pierced to 48mmphi, the 11-sheet laminating of this was carried out, and it annealed in the condition of having bound tight by bolting pressure 40 kgf/cm² (inside of 800 degree-Cx 2 hours, and N₂ gas ambient atmosphere). Bolting was canceled after annealing, the existence of stick generating by total of ten places between plates was investigated, and the number of stick generating parts estimated sticking-proof nature. The valuation basis is as follows. O 3-4 two or less :generating [stick] O:generating [stick] **:stick generating 5 - 7 place x : eight or more stick generating [0040] (c) After shearing the corrosion-resistant steel plate in 70mmx150mm size and carrying out the seal of the rear face and the edge section of this test specimen, the salt spray test was performed for 15 hours, and the rate of rust generating area after a trial estimated corrosion resistance. The valuation basis is as follows.

O 20% ** [of 20% / of :rates of rust generating area / or less O:rates of rust generating area], 40% ** [of 40%or less **:rates of rust generating area], and less than [60%] x : 60% ** of rates of rust generating area [0041] (d) After piercing an odor-proof nature test specimen, the laminating was carried out, TIG arc welding of the end face of this layered product was carried out, and ten evaluators estimated extent of the odor (welding gas) generated in that case. The valuation basis is as follows. O :zero person [who sensed an unpleasant smell] O:one person [who sensed an unpleasant smell] - trinominal **:four - five person [who sensed an unpleasant smell] x : six or more persons who sensed an unpleasant smell [0042] (e) After performing bending of 10mmphi to a coat-adhesion-(1)--stress-relief-tempering-less test specimen, the tape friction test was carried out in the bending section, and coat adhesion was evaluated by judging the existence of the exfoliation coat to a tape visually.

(2) After performing bending of 10mmphi to the test specimen which gave distorted picking annealing (inside of 750 degree-Cx 2 hours, and N₂ gas ambient atmosphere) with stress relief tempering, the tape friction test was carried out in the bending section, and coat adhesion was evaluated by judging the existence of the exfoliation coat to a tape visually. The valuation basis by these trials is as follows.

(焼鈍無し)	(焼鈍有り)
◎: 剥離無し	剥離無し
○: 剥離無し	軽度な剥離有り
△: 剥離無し	全面剥離有り
×: 全面剥離有り	全面剥離有り

[0043] (f) Using the square shape dice of punching nature metal mold quality-of-the-material SKD-1, the continuation punching trial was performed at path clearance 6% using the punching oil of a gas oil system, and the count of blanking until burr height amounts to 50 micrometers was investigated.

[0044]

[Table 1]

表 1

No.	無機成分(重量部)			有機樹脂エマルジョン			
	CrO ₃	MgO	H ₃ BO ₃	有機樹脂種	エポキシ当量 (g/eq) *1	平均粒子径 (μm)	有機樹脂配合量 (重量部)
1	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.20	35
2	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.33	35
3	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
4	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.40	35
5	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.47	35
6	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.55	35
7	100	30	50	エポキシ系樹脂	190	0.35	35
8	100	30	50	エポキシ系樹脂	250	0.37	35
9	100	30	50	エポキシ系樹脂	960	0.37	35
10	100	30	50	エポキシ系樹脂	4300	0.40	35
11	100	30	50	エポキシ系樹脂	5100	0.43	35
12	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
				酢酸ビニル系樹脂 *2	—	0.37	
13	100	30	50	酢酸ビニル系樹脂	—	0.37	35
14	100	30	50	アクリル系樹脂	—	0.37	35

*1 1 グラム当量のエポキシ基を含む樹脂のグラム数

*2 エポキシ系樹脂と酢酸ビニル系樹脂の配合割合（固形分の重量比）：70/30

[0045]

[Table 2]

表 2

No.	有機樹脂エマルジョン		有機還元剤		検料安定性	本発明条件
	界面活性剤種	界面活性剤配合量(重量部)	種類	配合量(重量部)		
1	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足しない
2	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
3	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
4	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
5	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
6	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足しない
7	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
8	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
9	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
10	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
11	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
12	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
13	ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系/ニオン界面活性剤	5	エチレングリコール	25	◎	満足する
14	ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系/ニオン界面活性剤	5	エチレングリコール	25	◎	満足しない

[0046]

[Table 3]

表 3

No.	無機成分(重量部)			有機樹脂エマルジョン			
	CrO ₃	MgO	H ₃ BO ₃	有機樹脂種	エポキシ当量 (g/eq) *1	平均粒子径 (μm)	有機樹脂配合量 (重量部)
15	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
16	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
17	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
18	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
19	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
20	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
21	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
22	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	3
23	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	10
24	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	20
25	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	45
26	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	60
27	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	110

*1 1グラム当量のエポキシ基を含む樹脂のグラム数

[0047]

[Table 4]

表 4

No.	有機樹脂エマルジョン		有機還元剤		造料安定性	本発明条件
	界面活性剤種	界面活性剤配合量(重量部)	種類	配合量(重量部)		
15	ポリプロピレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
16	ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	○	満足する
17	ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系/カチオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	△	満足する
18	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	2	エチレングリコール	25	△	満足する
19	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	3	エチレングリコール	25	○	満足する
20	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	19	エチレングリコール	25	◎	満足する
21	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	25	エチレングリコール	25	◎	満足する
22	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足しない
23	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
24	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
25	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
26	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
27	ポリエチレングリコール系/ニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足しない

[0048]

[Table 5]

表 5

No.	無機成分(重量部)			有機樹脂エマルジョン			
	CrO ₃	MgO	H ₃ BO ₃	有機樹脂種	エポキシ当量 (g/eq) *1	平均粒子径 (μm)	有機樹脂配合量 (重量部)
28	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
29	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
30	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
31	100	30	50	エポキシ系樹脂	460	0.37	35
32	100	30	3	エポキシ系樹脂	460	0.37	25
33	100	30	30	エポキシ系樹脂	460	0.37	30
34	100	30	70	エポキシ系樹脂	460	0.37	40
35	100	30	120	エポキシ系樹脂	460	0.37	50

*1 1グラム当量のエポキシ基を含む樹脂のグラム数

[0049]

[Table 6]

表 6

No.	有機樹脂エマルジョン		有機還元剤		塗料 安定性	本発明条件
	界面活性剤種	界面活性剤 配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)		
28	ポリエチレングリコール系ノニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	55	◎	満足する
29	ポリエチレングリコール系ノニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	15	◎	満足する
30	ポリエチレングリコール系ノニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	5	◎	満足する
31	ポリエチレングリコール系ノニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	90	×	満足しない
32	ポリエチレングリコール系ノニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
33	ポリエチレングリコール系ノニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
34	ポリエチレングリコール系ノニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	◎	満足する
35	ポリエチレングリコール系ノニオン界面活性剤	13	エチレングリコール	25	○	満足しない

[0050]

[Table 7]

表 7

No.	処理液No.	焼付 温度 (℃)	膜厚 (μm)	耐スティッキング性	耐食性	皮膜密着性	耐臭気性	打ち抜き性	区 分
1	1	280	0.5	×	◎	◎	◎	≥100万回	比較例
2	2	280	0.5	○	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
3	3	280	0.5	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
4	4	280	0.5	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
5	5	280	0.5	○	○	○	◎	≥100万回	本発明例
6	6	280	0.5	△	×	△	◎	≥100万回	比較例
7	7	280	0.5	○	△	◎	○	≥100万回	本発明例
8	8	280	0.5	○	○	◎	◎	≥100万回	本発明例
9	9	280	0.5	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
10	10	280	0.5	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
11	11	280	0.5	◎	○	◎	◎	≥100万回	本発明例
12	12	280	0.5	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
13	13	280	0.5	○	○	◎	◎	≥100万回	本発明例
14	14	280	0.5	○	○	◎	×	≥100万回	比較例
15	15	280	0.5	◎	◎	◎	○	≥100万回	本発明例

* 処理液No: 表1～表6に記載の処理液No

[0051]

[Table 8]

表 8

No.	処理液No.	焼付 温度 (℃)	膜厚 (μm)	耐スティッキング性	耐食性	皮膜密着性	耐臭気性	打ち抜き性	区 分
16	16	280	0.5	◎	○	◎	△	≥100万回	本発明例
17	17	280	0.5	◎	△	◎	△	≥100万回	本発明例
18	18	280	0.5	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
19	19	280	0.5	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
20	20	280	0.5	◎	○	◎	○	≥100万回	本発明例
21	21	280	0.5	◎	△	◎	△	≥100万回	本発明例
22	22	280	0.5	×	○	○	◎	≤50万回	比較例
23	23	280	0.5	○	○	◎	◎	50-100万回	本発明例
24	24	280	0.5	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
25	25	280	0.5	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
26	26	280	0.5	◎	○	◎	○	≥100万回	本発明例
27	27	280	0.5	◎	×	○	○	≥100万回	比較例
28	28	280	0.5	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
29	29	280	0.5	◎	○	◎	◎	≥100万回	本発明例
30	30	280	0.5	◎	△	○	◎	≥100万回	本発明例

* 処理液No: 表1～表6に記載の処理液No

[0052]

[Table 9]

表 9

No.	処理液No.	焼付 温度 (℃)	膜厚 (μm)	耐スティッキング性	耐食性	皮膜密着性	耐臭気性	打ち抜き性	区 分
31	31	—	—	塗料がゲル化し塗布困難					比較例
32	32	280	0.5	△	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
33	33	280	0.5	○	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
34	34	280	0.5	○	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
35	35	280	0.5	◎	×	◎	◎	≥100万回	比較例
36	28	240	0.5	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
37	3	180	0.5	皮膜がベタツキ、確性不能					比較例
38	3	240	0.5	○	○	◎	◎	≥100万回	本発明例
39	3	300	0.5	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
40	3	420	0.5	×	×	◎	◎	≥100万回	比較例
41	3	280	0.1	×	×	◎	◎	≤50万回	比較例
42	3	280	0.3	○	○	◎	◎	50~100万回	本発明例
43	3	280	0.8	◎	◎	◎	◎	≥100万回	本発明例
44	3	280	1.2	◎	◎	○	○	≥100万回	本発明例
45	3	280	2.2	◎	◎	△	×	≥100万回	比較例

* 処理液No: 表1～表6に記載の処理液No.

[0053]

[Effect of the Invention] According to the magnetic steel sheet of this invention described above, both odor-proof nature, corrosion resistance, and sticking-proof nature are excellent, and, moreover, properties, such as coat adhesion and punching nature, are also good. Moreover, the sticking-proof nature and corrosion resistance which were excellent also when the insulating coat of a thin film 0.6-0.5 micrometers or less was formed especially are acquired.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] At least one sort chosen from a chromic anhydride, a chromate, and dichromate on the surface of a magnetic steel sheet, In the inorganic system water solution in which at least one sort chosen from the oxide of a divalent or trivalent metal, a hydroxide, and a carbonate was dissolved average resin particle diameter -- 0.30 micrometers -- super- -- less than 0.50-micrometer epoxy system resin -- It is the processing liquid which distributed the organic resin emulsion which consists of at least one sort chosen from the copolymers of vinyl acetate system resin, BEOBA system resin, and these two or more sorts of resin. Inorganic-organic system processing liquid with which the loadings of the resin solid content of an organic resin emulsion to the mineral constituent 100 weight section in the amount of CrO₃ conversions were adjusted to the 5 - 100 weight section is applied. The magnetic steel sheet excellent in the odor-proof nature, sticking-proof nature, and corrosion resistance which are characterized by having the insulating coat of 0.2-2.0 micrometers of thickness formed by baking.

[Claim 2] At least one sort chosen from a chromic anhydride, a chromate, and dichromate on the surface of a magnetic steel sheet, In the inorganic system water solution in which at least one sort chosen from the oxide of a divalent or trivalent metal, a hydroxide, and a carbonate was dissolved average resin particle diameter -- 0.30 micrometers -- super- -- less than 0.50-micrometer epoxy system resin -- The organic resin emulsion which consists of at least one sort chosen from the copolymers of vinyl acetate system resin, BEOBA system resin, and these two or more sorts of resin is distributed. It is the processing liquid in which boric acid and/or borate, and an organic reducing agent were furthermore dissolved. The loadings of the resin solid content of an organic resin emulsion to the mineral constituent 100 weight section in the amount of CrO₃ conversions The 5 - 100 weight section, The loadings of the sum total of boric acid and/or borate apply inorganic-organic system processing liquid with which the loadings of the 5 - 100 weight section and an organic reducing agent were adjusted to 10 - 80 weight section. The magnetic steel sheet excellent in the odor-proof nature, sticking-proof nature, and corrosion resistance which are characterized by having the insulating coat of 0.2-2.0 micrometers of thickness formed by baking.

[Claim 3] The magnetic steel sheet excellent in the odor-proof nature according to claim 1 or 2, sticking-proof nature, and corrosion resistance to which the average resin particle diameter of an organic resin emulsion is characterized by 0.35-micrometer or more being less than 0.45 micrometers.

[Claim 4] The magnetic steel sheet excellent in the odor-proof nature according to claim 1, 2, or 3, sticking-proof nature, and corrosion resistance which are characterized by an organic resin emulsion consisting of epoxy system resin of weight per epoxy equivalent 200-5000.

[Claim 5] The magnetic steel sheet excellent in the odor-proof nature according to claim 4, sticking-proof nature, and corrosion resistance which are characterized by being the organic resin emulsion to which the organic resin emulsion emulsion-ized epoxy system resin with the surface active agent which uses the Nonion system surface active agent as a principal component.

[Claim 6] The magnetic steel sheet excellent in the odor-proof nature according to claim 5, sticking-proof nature, and corrosion resistance to which the Nonion system surface active agent is characterized

by being a polyethylene-glycol system nonionic surface active agent and/or a polypropylene-glycol system nonionic surface active agent.

[Claim 7] The magnetic steel sheet excellent in the odor-proof nature according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6, sticking-proof nature, and corrosion resistance which are characterized by being the coat formed by baking so that an insulating coat may become 200-400 degrees C by attainment board temperature, after applying inorganic-organic system processing liquid.

[Translation done.]